

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学 号: 20520091151406

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

$sp^2$  杂化类型碳材料电极界面电化学研究

Study on Interfacial Electrochemistry of  $sp^2$ -hybridized  
Carbon Material Electrodes

王文婧

指导教师姓名: 时 康 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩日期: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 6 月



# **Study on Interfacial Electrochemistry of $sp^2$ -hybridized Carbon Material Electrodes**

A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen University

for the Degree of

**Master of Science**

By

**Wenjing Wang**

Directed by

**Professor Kang Shi**

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2012

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于    年    月    日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 $sp^2$ 杂化类型碳材料电极.....	1
1.2 玻碳电极 .....	4
1.2.1 玻碳的结构.....	4
1.2.2 玻碳电极预处理方法.....	5
1.2.3 玻碳电极表面结构及化学组成的表征手段.....	8
1.3 碳纳米管 .....	10
1.4 碳电极表面含氧功能基团 .....	14
1.5 本论文的主要内容和研究主线 .....	15
参 考 文 献 .....	17
第二章 实验部分 .....	25
2.1 仪器设备 .....	25
2.2 药品和材料 .....	26
2.3 工作电极及其前处理 .....	27
2.4 实验方法和原理 .....	28
2.4.1 电化学实验方法和基本原理 <sup>[2-5]</sup> .....	28
2.4.2 X 射线光电子能谱的基本原理 <sup>[6-8]</sup> .....	30
2.4.3 红外光谱的基本原理 <sup>[9-14]</sup> .....	31
参 考 文 献 .....	34
第三章 $sp^2$ 杂化类型碳材料电极表面含氧基团的电化学研究 .....	35
3.1 前言.....	35
3.2 实验部分 .....	36

<b>3.3 结果与讨论 .....</b>	<b>37</b>
3.3.1 玻碳和碳纳米管电极自身的电化学氧化还原行为.....	37
3.3.2 电极的开路电位与溶液 pH 的关系.....	41
3.3.3 各种碳电极电化学氧化 Fe <sup>3+/2+</sup> 的行为 .....	42
3.3.4 各种碳电极电化学氧化抗坏血酸的行为.....	44
<b>3.4 本章小结 .....</b>	<b>50</b>
<b>参 考 文 献 .....</b>	<b>51</b>
<b>第四章 sp<sup>2</sup> 杂化类型碳材料电极表面含氧基团的红外光谱研究 .....</b>	<b>55</b>
4.1 前言.....	55
4.2 实验部分 .....	58
4.3 结果与讨论 .....	58
4.3.1 氧化态和还原态的表面含氧功能基团的 FTIR 光谱研究.....	58
4.3.2 碳电极经不同温度真空热处理后 FTIR 光谱研究.....	61
4.4 本章小结 .....	65
参 考 文 献 .....	66
<b>第五章 sp<sup>2</sup> 杂化类型碳材料电极表面含氧基团的 X 射线光电子能谱研究.....</b>	<b>69</b>
5.1 前言.....	69
5.2 实验部分 .....	71
5.3 结果与讨论 .....	71
5.3.1 电化学活化的玻碳电极 XPS 研究 .....	71
5.3.2 功能性碳纳米管 XPS 研究 .....	74
5.3.3 碳电极真空热处理后 XPS 研究 .....	76
5.4 本章小结 .....	80
参 考 文 献 .....	81
<b>作者攻读硕士学位期间发表的论文 .....</b>	<b>85</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>87</b>

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction to <math>sp^2</math>-hybridized Carbon Materials Electrode.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Glassy Carbon Electrode.....</b>	<b>4</b>
1.2.1 Structure of Glassy Carbon .....	4
1.2.2 Pretreatments of Glassy Carbon Electrode .....	5
1.2.3 Characterization Methods of Glassy Carbon .....	8
<b>1.3 Carbon Nanotubes .....</b>	<b>10</b>
<b>1.4 Oxygen-containing Functionalities on Carbon Electrode Surface .....</b>	<b>14</b>
<b>1.5 Objective of this Thesis.....</b>	<b>15</b>
<b>Reference.....</b>	<b>17</b>
<b>Chapter 2 Experimental.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Apparatus and Instruments .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2 Reagent and Materials.....</b>	<b>26</b>
<b>2.3 Pretreatments of Electrode.....</b>	<b>27</b>
<b>2.4 Methods and Principles .....</b>	<b>28</b>
2.4.1 Electrochemical Methods.....	28
2.4.2 Principle of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	30
2.4.3 Principle of Infrared Spectrum (IR) .....	31
<b>Reference.....</b>	<b>34</b>
<b>Chapter 3 Electrochemical Studies of Surface Oxygen -containing Functionalities on <math>sp^2</math>-hybridized Carbon Electrode .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>35</b>
<b>3.2 Experimental .....</b>	<b>36</b>

<b>3.3 Results and Discussion.....</b>	<b>37</b>
3.3.1 Electrochemical Redox Behavior of GC and CNTs.....	37
3.3.2 Relationship between E <sub>ocp</sub> and pH .....	41
3.3.3 Results and Discussion .....	42
3.3.4 Electrochemical Behaviors of AA on Carbon Electrodes .....	44
<b>3.4 Summary.....</b>	<b>50</b>
<b>Reference.....</b>	<b>51</b>
<b>Chapter 4 FTIR Study of Surface Oxygen-containing Functionalities on sp<sup>2</sup>-hybridized Carbon Electrode .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2 Experimental .....</b>	<b>58</b>
<b>4.3 Results and Discussion.....</b>	<b>58</b>
4.3.1 FTIR Study of Surface O-groups of Different Redox State.....	58
4.3.2 FTIR Study of Surface O-groups on Carbon Electrode after VHT .....	61
<b>4.4 Summary.....</b>	<b>65</b>
<b>Reference.....</b>	<b>66</b>
<b>Chapter 5 XPS Study of Surface Oxygen-containing Functionalities on sp<sup>2</sup>-hybridized Carbon Electrode.....</b>	<b>69</b>
<b>5.1 Introduction.....</b>	<b>69</b>
<b>5.2 Experimental .....</b>	<b>71</b>
<b>5.3 Results and Discussion.....</b>	<b>71</b>
5.3.1 XPS Study of Electrochemical Activated Glassy Carbon.....	71
5.3.2 XPS Study of Functionalized CNTs.....	74
5.3.3 XPS Study of Carbon Electrode after Vacuum Heat Treatment .....	76
<b>5.4 Summary.....</b>	<b>80</b>
<b>Reference.....</b>	<b>81</b>
<b>Publication list during M.S. Study .....</b>	<b>85</b>
<b>Acknowledgement .....</b>	<b>87</b>



## 摘 要

以 $sp^2$ 杂化碳为主体的石墨、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、玻碳(glassy carbon, GC)等各种碳材料电极具有复杂多变的表面,尤其是含有丰富的含氧功能基团,从而表现出不同电化学性能;然而,对含氧功能基团和电极反应动力学之间的关系迄今尚缺乏深入系统了解,这是碳材料界面电化学的基本问题之一。

本论文针对这一问题,拟采用电化学活化与真空热处理相结合方法,调控玻碳电极表面含氧基团的种类和比例,并以碳纳米管为对照;通过调查抗坏血酸(ascorbic acid, AA)、 $Fe^{3+/2+}$ 电化学分子探针的氧化还原行为,结合FTIR和XPS表征方法,研究体相结构不同的 $sp^2$ 杂化碳电极的电子传导动力学特性与表面含氧基团之间的共性问题。

论文的第三章,通过电化学活化、真空加热处理方法调控碳电极表面含氧基团,调查电化学活性含氧基团,以及电极对AA和 $Fe^{3+/2+}$ 电化学分子探针的氧化还原行为。实验结果表明:电化学活性含氧基团可分为两类,其电化学氧化还原发生在不同的电位;高真空热处理可有效调控表面含氧基团的种类,进而改变电极动力学性质;恒电位活化的玻碳电极比循环伏安活化的具有更佳电子传导动力学性质,其电催化氧化AA的活性点可能不仅涉及电化学活性的羰基(酮基),还包括其它活性位点(如 $H_3O^+-C\pi$ 结构)。

在第四章和第五章中,通过FTIR和XPS研究表面含氧基团的种类和比例分布。进一步证实了除羰基(酮基)外,羧基也可发生电化学氧化还原且还原产物可能不是甲醇。恒电位活化的玻碳被电化学氧化后,C-O的IR峰和XPS峰都异常增强,进一步揭示表面可能存在更复杂的电活性点或基团;200°C低温热处理使恒电位活化玻碳电极表面的酮基和羧基含量减少,而特殊结构的酯基[-O(C=O)-O-]含量增加;MWCNTs-COOH表面酮基和-O(C=O)-O-酯基含量增加,而羧基含量减少;经800°C热处理,MWCNTs-COOH与玻碳相比,除酮基之外,其他含氧基团的含量均减小。

**关键词:**  $sp^2$ 杂化碳电极; 电化学活化; 真空热解; 含氧功能基团; 电子传导动力学。

## Abstract

Duo to their complex surfaces, especially oxygen-containing groups,  $sp^2$ -hybridized types of carbon material electrodes including carbon nanotubes (CNTs) and glassy carbon (GC), always exhibit the variations of electrochemical properties. However, the relationship between electron transfer kinetics and oxygen-containing groups has not been well-established so far, which is one of the basic problems of the interfacial electrochemistry of carbon material.

In this thesis, both electrochemical activation and vacuum heating were employed to regulate GC and CNTs surfaces, which have different bulk structure; either the rations or the types of the oxygen-containing groups were characterized by using electrochemical probes (ascorbic acid and  $Fe^{3+/2+}$ ), FTIR and XPS, respectively. The general issue on the variations of the electron transfer kinetics with the oxygen-containing groups was studied systemically.

In chapter 3, electrochemical activation and vacuum heating means were described. Ascorbic acid and  $Fe^{3+/2+}$  redox behaviors were investigated on different electrode surfaces. The experimental results demonstrated that there were two types of electroactive oxygen-containing groups with different redox potentials; vacuum heating method was able to regulate the types of oxygen-containing groups and to change the electron transfer kinetics; GC electrodes prepared by potentiostatic activation had better electron transfer kinetics than those by voltammetric activation. Their electrocatalytic sites for AA not only included the electroactive carbonyl (quinones) groups, but also possibly involved others, such as  $H_3O^+-C\pi$ .

In chapter 4 and 5, the types and rations of oxygen-containing groups were characterized by FTIR and XPS, respectively. In addition to carbonyl (quinones) groups, the electroactive oxygen-containing groups also included carboxyl acid groups that were not reduced to methyl alcohol. At the oxidation state, abnormal peaks in IR and XPS caused by C-O bonds were observed for the GC electrode prepared by poten-

tiostatic activation, revealing more complex electroactive sites on these electrodes. Moreover, heating at 200°C led carbonyl (quinones) and carboxyl acid groups to decrease and ester groups with [-O(C=O)-O-] structure to increase on these electrodes, different from MWCNTs-COOH in which carbonyl (quinones) and [-O(C=O)-O-] increased, but carboxyl acid groups decreased. After heated at 800°C, the amounts of all types of oxygen-containing groups on MWCNTs-COOH, except for quinones, were less than those on the GC electrodes.

**Key words:** sp<sup>2</sup>-hybridized carbon electrodes; electrochemical activation; heating in vacuum; oxygen-containing functionalities; electron transfer kinetics.

## 第一章 绪论

### 1.1 $sp^2$ 杂化类型碳材料电极

碳元素是自然界中广泛存在的元素之一，依杂化轨道理论，其价电子轨道有 $sp^3$ 、 $sp^2$ 、 $sp$ 三种杂化形式；各种碳材料相应地可大致分为 $sp^3$ 、 $sp^2$ 、 $sp$ 和 $sp^n$  ( $1 < n < 3, n \neq 2$ )过渡态四种类型；其中，以 $sp^2$ 杂化类型为主体的石墨、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、玻碳(glassy carbon, GC)、碳黑和碳纳米纤维等碳材料因其具有良好的导电性、独特的物理化学性质，而被广泛应用于电化学研究各领域<sup>[1-5]</sup>；然而，各种 $sp^2$ 杂化类型碳材料在体相结构与微观结构上仍存在着一定的差异，并表现出各不相同的物理化学性质<sup>[4-6]</sup>，因此，弄清 $sp^2$ 杂化类型碳材料电极结构与性质间的关系一直是重要的基础理论课题。

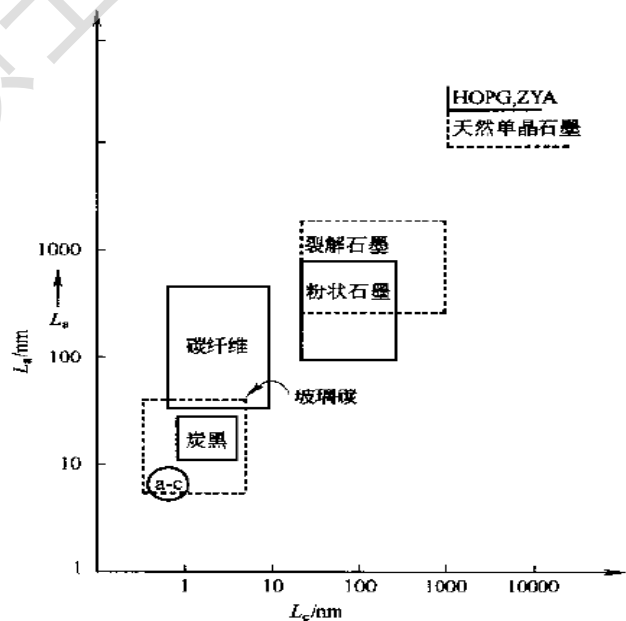
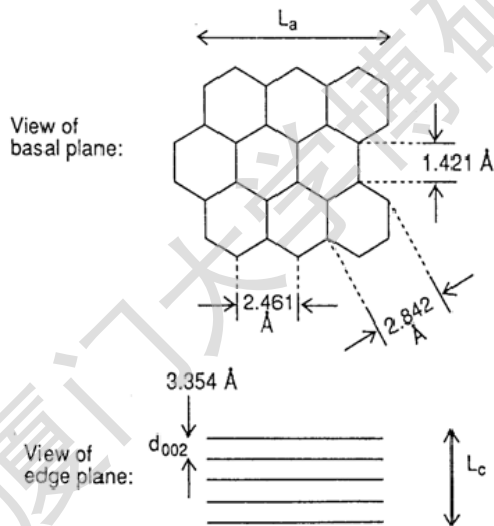


图1-1  $sp^2$ 杂化碳材料基本结构单元示意图<sup>[3]</sup>

图1-2  $L_c$ 与碳品种之间的关系<sup>[8]</sup>

在微观结构上， $sp^2$ 杂化类型碳材料都具有平面六边形的基本结构单元（图1-1），六元环结构内碳-碳 $\pi$ 键的键长为1.421 Å，键角为120°；基本结构单元在二维平面方向上有序延展从而形成理想的二维石墨烯片层结构<sup>[3]</sup>，相邻片层之间的碳原子通过范德华力结合，按ABAB方式堆积，形成各种碳材料的基本微晶<sup>[1]</sup>。

通常采用三个独立的X射线衍射参数 $L_a$ 、 $L_c$ 和 $d_{002}$ 来表征微晶的结构<sup>[5-7]</sup>；其中， $L_a$ 是微晶的基面(basal plane)在二维平面方向上的平均长度； $L_c$ 是微晶端面(edge plane)的平均尺寸； $d_{002}$ 是相邻石墨烯片层之间的晶面间距，有序单晶的 $d_{002}$ 值为3.354 Å，随无序程度的增加， $d_{002}$ 值可达3.6 Å以上；三者的数值直接反映了石墨微晶的大小、形状、有序程度和晶面取向等结构信息。随着 $L_a$ 、 $L_c$ 和 $d_{002}$ 数值的不同，碳材料的体相结构各不相同，活性炭的微晶尺寸在纳米水平，而ZYA级高定向热解石墨的微晶尺寸可以达到微米级别（图1-2）。

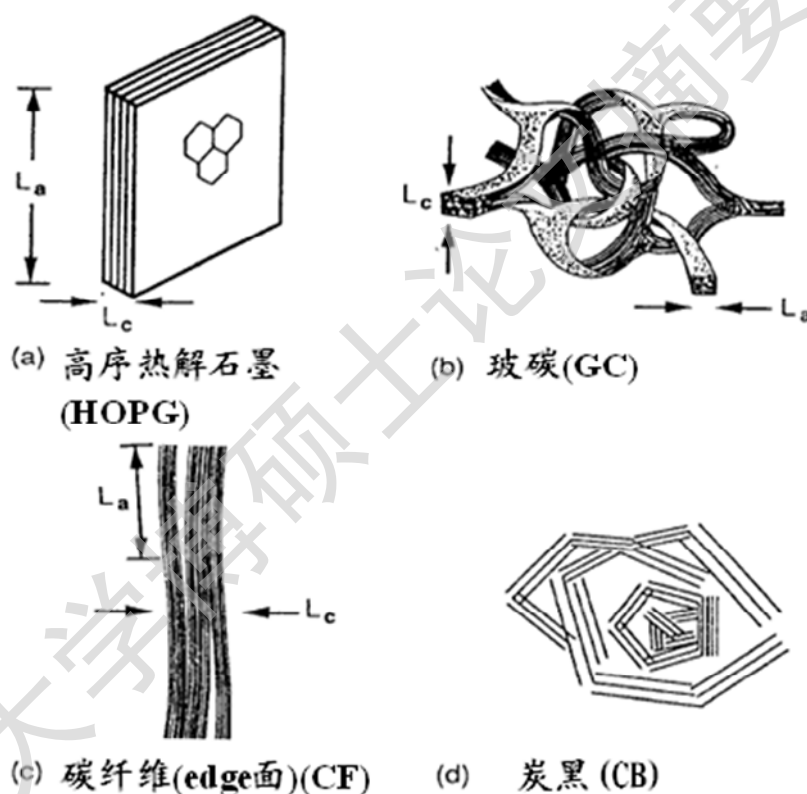


图 1-3 四种 sp<sup>2</sup> 杂化碳材料的体相微观结构图<sup>[3]</sup> ( $L_a$  和  $L_c$  与碳品种的关系)

对于sp<sup>2</sup>杂化类型碳材料而言，微晶尺寸、取向等因素导致了体相结构的复杂性和多变性<sup>[4-6]</sup>。图1-3例举了四种典型sp<sup>2</sup>杂化类型碳材料的体相结构。由图可见，高定向热解石墨（Highly Ordered Pyrolytic Graphite, HOPG）具有最为简单明确的、由石墨烯片有序堆叠而成的体相结构<sup>[3]</sup>（图1-4），相邻石墨单层之间的距离为3.35 Å；基于ZYA和SPI-1级高序热解石墨（微晶尺寸为1~10 μm）的实验证明，HOPG的端面比其基面更易传导电子，速度之差高达几个数量级，表现出明显的各向异性<sup>[2]</sup>。玻碳的体相结构较为复杂，它是一种由石墨微晶条束相互交

织而形成的紧密结构，包含有不规则的基面和端面结构；扭曲变形石墨微晶致使其体相中分布着各种尺度的孔结构，但实验证明这些孔互不相连。不同的体相结构必然会导致不同的表面结构，这也是 $sp^2$ 杂化类型碳材料具有不同性质的本质原因之一。

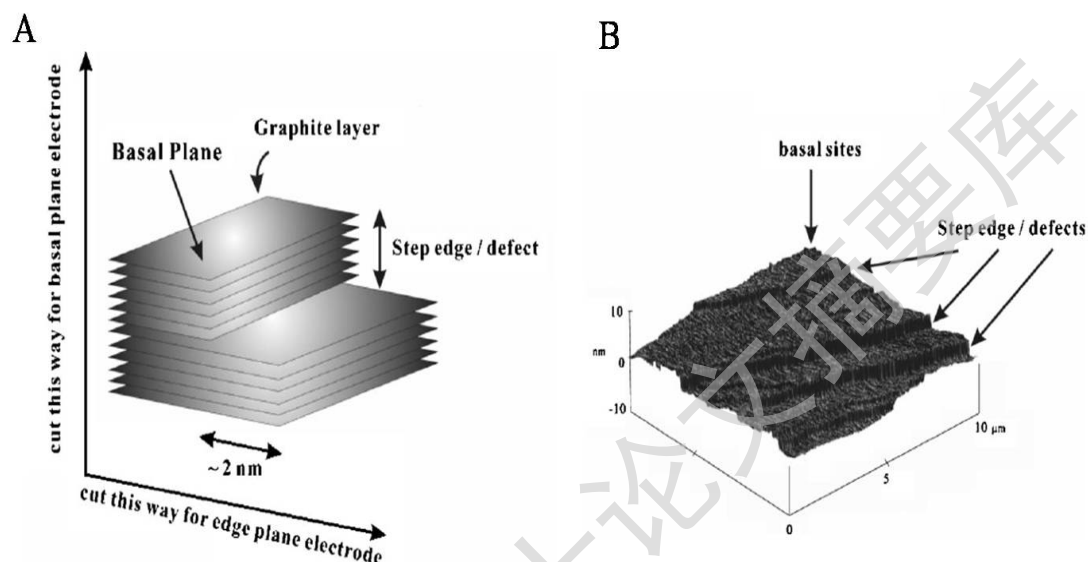
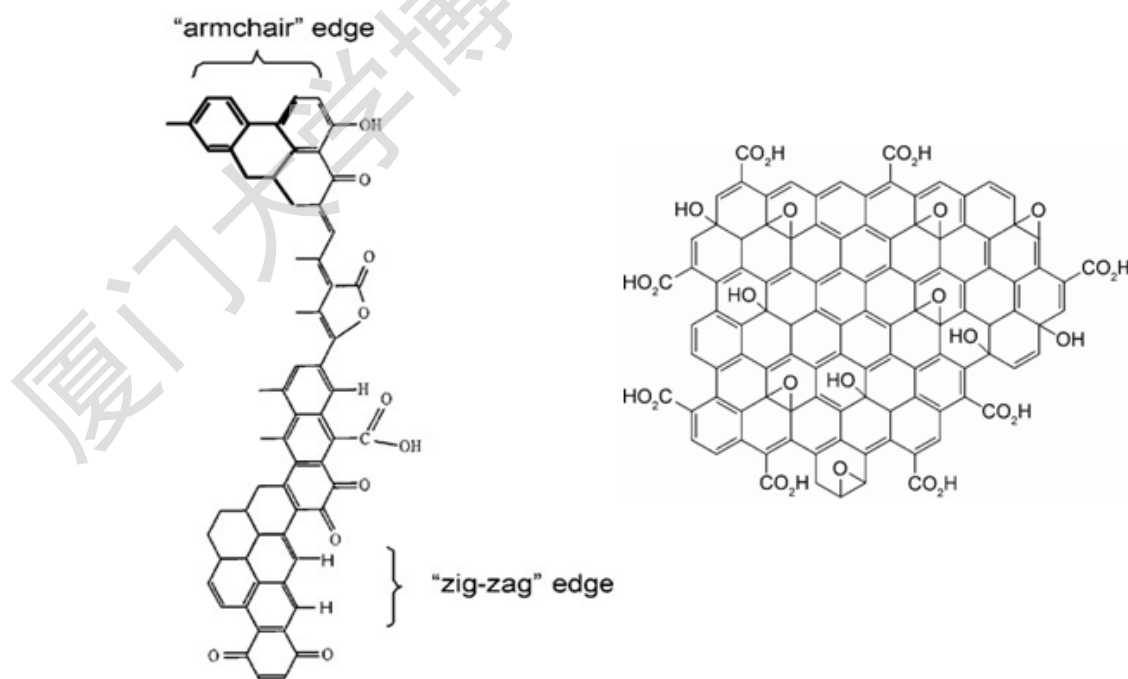


图 1-4 (a) HOPG 结构示意图

(b) HOPG 表面的 AFM 图<sup>[2]</sup>图1-5 碳材料表面含氧功能基团示意图<sup>[9]</sup>

迄今为止，除了对高序热解石墨电极有较为明确的认识外，对于玻碳、碳纳米管等其它sp<sup>2</sup>杂化碳材料电极仍缺乏系统深入的了解。主要原因在于后者的体相结构和表面结构均极为复杂，而且受制备、电极前处理等多种因素影响。例如：端面可以是Z字型结构（“zig-zag”edge）或扶手椅型结构（“armchair”edge）；基面上可能含有引起电子紊乱的缺陷点；基面缺陷点和端面均含有丰富的含氧功能基团（主要为羟基、羰基、羧基、酚基、环氧基、内酯基、羧基酐、羟基内醚和酞类等类型）<sup>[9-12]</sup>（图1-5）。碳材料表面的结构因素汇总于图1-6中，其中包括端面与基面的分布、粗糙因子、物理吸附杂质、化学吸附等<sup>[7]</sup>。

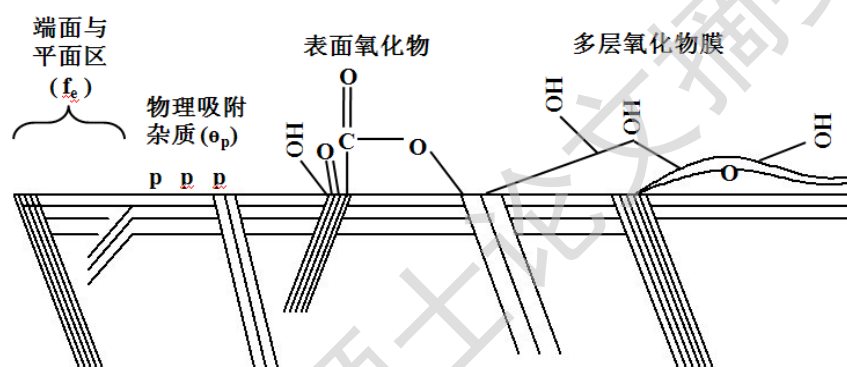


图1-6 碳材料表面的结构因素<sup>[8]</sup>

## 1.2 玻碳电极

### 1.2.1 玻碳的结构

玻碳又称玻璃碳、无定形玻璃态不透气性碳，属于树脂碳的类别，其热学、电学性能及微孔结构与碳材料类似，而机械性能又与玻璃相似，具有与玻璃相仿的色泽和断口。玻碳的基本工艺制备方法是：先将高分子聚合物（聚丙烯腈树脂或酚醛树脂）低温固化成型，然后在 1000°C~1200°C 条件下，于惰性气氛中进行炭化处理，再在 2000°C~3000°C 条件下进行高温石墨化处理，除去树脂中的 H、O、N 等元素及杂质，生成石墨微晶相互交织而成的类带状结构<sup>[1-3]</sup>。根据红外光谱、激光拉曼光谱、X-射线谱、<sup>13</sup>C 核磁共振波谱和电子显微镜等研究方法，发现玻碳的结构并非如单晶石墨一样，以 ABAB 的方式有序叠合，而是由类石墨层随机排列而得到的一种在二维方向上长程有序的条带束结构；

靠碳-碳共价键结合,既有大量共轭的  $sp^2$  杂化碳,又有  $sp^3$  杂化碳,其中一些键被高度扭曲。这些键的组合使玻碳具备了各向同性、高强度、高硬度、多微孔和低密度的特征<sup>[13]</sup>。由于玻碳具有良好的导电和导热性、机械强度高、耐氧化及化学腐蚀、耐烧蚀、孔隙率高、生物相容性好等突出性能,它被广泛地应用于化学工业、电子工业、半导体工业、宇航和医学研究等各个领域。

### 1.2.2 玻碳电极预处理方法

在 $sp^2$ 杂化类型碳材料电极中,玻碳电极因其导电性好、化学稳定性高、热膨胀系数小、机械强度高、电化学窗口较宽(约-1.0~1.0V,相对于饱和甘汞电极)、表面易于修饰等优点,常被用作基础电极而广泛应用于电化学或电分析化学研究<sup>[1-4]</sup>。然而,当玻碳电极表面暴露于大气或溶液中时,电极表面的电子传导动力学性质会逐渐改变<sup>[14]</sup>;同时,其表面清洁度、实验的重现性和稳定性也会变差。因此,玻碳电极在使用前通常须进行抛光、清洗和活化等预处理。

玻碳电极经过预处理后其活性增强<sup>[15,16]</sup>,电化学响应信号的重现性和可逆性也得到极大地改善<sup>[17,18]</sup>。常用的玻碳电极预处理方法主要有:  $Al_2O_3$ 粉机械抛光<sup>[24-26]</sup>、化学氧化<sup>[15,16,19-21]</sup>、激光照射处理<sup>[27-32]</sup>、真空热处理<sup>[33,34]</sup>、射频等离子体处理<sup>[22,23]</sup>和电化学极化等方法<sup>[35-40]</sup>。

实验室常用的抛光玻碳电极的材料主要有:金相砂纸、抛光布、 $Al_2O_3$ 粉等。待电极抛光至镜面效果后,用大量水清洗,然后分别在乙醇、超纯水中进行超声波清洗。但是,仅靠机械打磨和抛光处理的玻碳电极电子传导速率较低、灵敏度和可逆性不高,稳定性和重现性也较差,远远不能达到电化学实验的要求。研究认为这可能与电极表面残留的 $Al_2O_3$ 粉颗粒和打磨过程中产生的石墨化碎片<sup>[41]</sup>有关。因此,为了提高电极性能,必须采用其他手段对电极表面进行改性处理。

在各种前处理方法中,电化学活化预处理因其操作简单、电极重现性好而被广泛使用。根据电化学活化预处理时所选用介质、阳极氧化处理的电极电位、氧化时间等因素的不同,电极的界面结构、含氧功能基团、缺陷比例、粗糙度和孔径大小等也各不相同,导致电化学特性也有所差异。

具体来讲,电化学活化既可在酸性或中性介质中进行,也可在碱性介质中进行,采用的电化学方法包括恒电位阳极氧化、恒电流氧化、循环伏安电位扫描,其中最常用的是在氧化处理后再进行阴极还原处理或循环扫描至稳定。常用的介



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库